

Process for eliminating ammonia and phosphate from waste water and process water

Patent number: DE3732896
Publication date: 1988-08-25
Inventor: SCHULZE-RETTMER RAINER DR (DE); YAWARI TOURADJ DIPL ING (DE)
Applicant: YAWARI TOURADJ DIPL ING (DE); SCHULZE RETTMER RAINER (DE)
Classification:
- **International:** C02F1/58; C02F9/00; C01B25/45; C02F3/02; A62D3/00; C02F1/66; C05B9/00; C05C3/00; C02F3/30
- **European:** C02F1/58N, C02F1/52F3
Application number: DE19873732896 19870930
Priority number(s): DE19873732896 19870930; DE19863637933 19861107

Abstract of DE3732896

In a process for eliminating ammonia and phosphate from waste water (effluent), magnesium salt and/or magnesium oxide and, if required phosphate and/or phosphoric acid are added. The salt $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ is crystallised out and then separated off. The degree of elimination of the ammonium and of the phosphate in this case can be adjusted by the amounts of the abovementioned substances added. The pH is adjusted to between 7 and 10. The precipitation product contains nutrients valuable for agriculture. It can be provided for fertilising purposes.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 37 32 896 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 32 896.4
㉔ Anmeldetag: 30. 9. 87
㉕ Offenlegungstag: 25. 8. 88

⑥ Int. Cl. 4:
C 02 F 1/58

C 02 F 9/00
C 01 B 25/45
C 02 F 3/02
// A62D 3/00,
C02F 1/66,
C05B 9/00,
C05C 3/00, C02F 3/30

DE 37 32 896 A 1

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①
07.11.86 DE 36 37 933.6

⑦① Anmelder:
Schulze-Rettmer, Rainer, Dr.; Yawari, Touradj,
Dipl.-Ing., 5100 Aachen, DE

⑦④ Vertreter:
Andrejewski, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Honke, M.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Masch, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 4300 Essen

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑥④ Verfahren zur Eliminierung von Ammonium und Phosphat aus Abwasser und Prozeßwasser

Bei einem Verfahren zur Eliminierung von Ammonium und Phosphat aus Abwasser werden Magnesiumsalz und/oder Magnesiumoxid und gegebenenfalls Phosphat und/oder Phosphorsäure zugegeben. Das Salz $MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$ wird auskristallisiert und dann abgetrennt. Der Eliminierungsgrad des Ammoniums und des Phosphates kann dabei durch die Mengen der zugegebenen vorgenannten Stoffe eingestellt werden. Der pH-Wert wird auf einen Wert zwischen 7 und 10 eingestellt. Das Fällprodukt enthält für die Landwirtschaft wertvolle Nährstoffe. Es kann für Düngezwecke zur Verfügung gestellt werden.

DE 37 32 896 A 1

Patentsprüche

1. Verfahren zur Eliminierung von Ammonium und Phosphat aus Abwasser oder Prozeßwasser, dadurch gekennzeichnet, daß ein pH-Wert zwischen 7 und 10 eingestellt und daß durch Zugabe von Magnesiumsalz und/oder Magnesiumoxid Ammonium und Phosphat in einem gewünschten Ausfällungsgrad in der Verbindung $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, auskristallisiert und abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zugabe von Magnesiumsalz und/oder Magnesiumoxid und gegebenenfalls von Phosphat und/oder Phosphorsäure ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mittels Zugabe einer Lauge ein pH-Wert zwischen 8,5 und 10 eingestellt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das stöchiometrische Verhältnis der Elemente $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ in den Ionen Magnesium, Ammonium und Phosphat auf Werte von (1,1 bis 2) : (0,5 bis 1,1) : (0,5 bis 1,1) eingestellt wird, je nach dem, ob Ammonium oder Phosphat auf einen Minimumgehalt im resultierenden Abwasser eingestellt werden soll.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das überschüssige Phosphat nachträglich aus dem Abwasser oder Prozeßwasser ausgefällt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das überschüssige Phosphat nach der Fällung durch Zugabe von Ca^{2+} oder Al^{3+} oder Fe^{3+} aus dem Abwasser oder Prozeßwasser ausgefällt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Auskristallisieren von $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eine biologische Reinigung des Abwassers ohne Nitrifizierung des Ammoniums vorangeht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß dem Auskristallisieren von $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eine mechanische oder biologische Vorreinigung des Abwassers vorausgeht und eine biologische Nachreinigung folgt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Eliminierung von Ammonium und Phosphat aus Abwasser aus Prozeßwasser in der industriellen Produktion.

In kommunalen, gewerblichen und industriellen Abwässern sind neben der Verschmutzung mit organischen Stoffen die Ionen Ammonium, Phosphat und Magnesium enthalten (dazu weitere Ionen wie Natrium, Calcium, Chlorid, Sulfat, Nitrat und andere). Zur Reinigung des Abwassers von organischen Stoffen werden allgemein Verfahren der biologischen Reinigung eingesetzt. Dazu ist die Anwesenheit von Nährstoffen notwendig: Die wichtigsten Nährstoffe sind Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Gebundener Stickstoff liegt in den ungereinigten kommunalen Abwässern sowie in manchen Industrieabwässern vornehmlich in der Form des Ammonium vor, ein Teil auch in Form von organischen Stickstoffverbindungen wie Harnstoff und Protein sowie dessen Abbauverbindungen. In einem ersten Zersetzungsschritt werden Harnstoff und manche Pro-

teinverbindungen hydrolytisch gespalten, wobei weiteres Ammonium entsteht.

Phosphor liegt im Abwasser sowohl als ortho-Phosphat als auch als poly-Phosphat und organisches Phosphat vor.

Die Verbindungen der letzteren beiden Klassen zerfallen sich im Laufe der Prozesse der Abwasserreinigung zu ortho-Phosphat.

Die genannten Nährstoffe Stickstoff und Phosphor sind zu den Prozessen der aeroben Abwasserreinigung etwa im Verhältnis $\text{C} : \text{N} : \text{P}$ wie 100 : 7 : 1 erforderlich. Meist ist in kommunalem Abwasser die Konzentration der beiden Nährstoffe N und P wesentlich höher, als dem genannten Verhältnis entspricht, z. B. etwa 100 : 30 : 5. Dies trifft auch auf manche industriellen und gewerblichen Abwässer zu.

Die Folge ist, daß durch eine biologische Reinigung zwar die organischen Stoffe weitgehend eliminiert werden (zu CO_2 und H_2O abgebaut), jedoch noch große Mengen an Ammonium und Phosphat im Abwasser verbleiben.

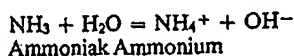
Wenn diese biologisch gereinigten Abwässer in die Gewässer entlassen werden (was bisher allgemein üblich war), dann verursachen die überschüssigen Nährstoffe N und P eine sog. Sekundärverschmutzung der Gewässer. Es entsteht neue organische Substanz (zunächst in Form von Algen, Glucose und niederen organischen Verbindungen).

Daher ist es bereits seit längerer Zeit Forderung der Fachleute, seit kurzem auch der Wasserbehörden, den Gehalt an den Nährstoffen N und P im biologisch gereinigten Abwasser zu reduzieren.

Zur Reduzierung des Gehaltes an Stickstoffverbindungen im Abwasser sind Verfahren der Nitrifizierung mit anschließender Denitrifizierung bekannt und in Anwendung. Dazu werden die organischen Stickstoffverbindungen weitgehend zu Ammonium abgebaut. Dieses Ammonium wird zusammen mit dem bereits im Rohwasser vorliegenden Ammonium durch Energiezufuhr (Belüftung) bakteriell zu Nitrat oxidiert (Nitrifizierung), welches anschließend in Abwesenheit von Luftsauerstoff zu elementarem Stickstoff oder Distickstoffmonoxid reduziert wird. Diese Verbindungen treten als Gase aus dem Abwasser aus.

Das zweistufige Verfahren der Nitrifizierung - Denitrifizierung ist sehr aufwendig. Es ist überdies im Hinblick auf die Rohstoffsituation nicht zu befürworten, denn die Industriestaaten machen große Anstrengungen, um aus Luftstickstoff Ammoniak herzustellen (HABER-BOSCH-VERFAHREN), das vor allem zu Düngesalzen benötigt wird. Pro Jahr werden in den Industrieländern ungefähr 50 Millionen Tonnen Ammoniak aus Luftstickstoff hergestellt und zu Stickstoffdünger verarbeitet. Das Denitrifizierungsverfahren ist die Umkehr der Ammoniakherstellung nach HABER-BOSCH und stellt somit eine Vernichtung einer wertvollen Substanz dar.

Zum Verständnis des Folgenden ist wichtig zu wissen, daß Ammonium und Ammoniak in Wasser ineinander übergehen:



Das Gleichgewicht verschiebt sich je nach pH-Wert, Temperatur und Konzentrationen.

Zur Wiedergewinnung von Ammonium aus Abwasser ist es bekannt, Ammoniak durch das Einblasen von

Luft aus Abwasser nach Zugabe von Alkali auszutreiben und in schwacher Säurelösung aufzufangen. Für dieses Verfahren wird als Chemikalie Natronlauge oder Kalkmilch benötigt, anschließend Säure zum Neutralisieren. Es müssen sehr große Luftmengen eingeblasen werden. Das Ammonium wird in Form einer wäßrigen Salzlösung gewonnen, die zum Transport und zur Verwendung zu Düngezwecken weiter konzentriert werden muß.

Dieses Verfahren hat sich für kommunales Abwasser großtechnisch nicht bewährt, da es sehr energieaufwendig ist.

Zur Reduzierung des Gehaltes an Phosphat im Abwasser sind Verfahren der chemischen Fällung bekannt und vielerorts in Anwendung, außerdem Verfahren der biologischen Phosphateliminierung.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, die Nachteile der bisher bekannten Verfahren zum Eliminieren von Ammonium zu beseitigen und ein Verfahren anzugeben, mit dem Ammonium zusammen mit Phosphat aus dem Abwasser zurückgewonnen und insbesondere für Düngezwecke zur Verfügung gestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der eingangs erwähnten Art dadurch gelöst, daß ein pH-Wert zwischen 7 und 10 eingestellt und daß durch Zugabe von Magnesiumsalz und/oder Magnesiumoxid und eventuell von Phosphat und/oder Phosphorsäure Ammonium in dem gewünschten Ausfällungsgrad in der Verbindung $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (im folgenden MAP abgekürzt) auskristallisiert und abgetrennt wird.

In der chemischen Analytik ist die Methode der Fällung des $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aus wäßriger Lösung der Einzelsalze bekannt. Die Analysenmethode wird dabei zum qualitativen Nachweis von Magnesium-Ionen benutzt, wenn ein Überschuß an Ammonium und Phosphat zugegeben wird. Diese chemische Reaktion wird gemäß der Erfindung technisch eingesetzt, jedoch in anderer Reihenfolge und anderen Bedingungen.

Der erfindungsgemäße Vorschlag stellt ein technisches Abwasserreinigungsverfahren dar, um Ammonium und Phosphat nach Zugabe von Magnesium-Ionen aus Abwasser oder Prozeßwasser weitgehend zu eliminieren. Der Eliminierungsgrad kann dabei durch die zugegebenen Mengen an Magnesium, eventuell auch an Phosphat, so gesteuert werden, daß der Gehalt an Ammonium oder der Gehalt an Phosphat minimiert wird.

Eine Präzisierung der Erfindung sieht vor, daß durch Zugabe von Magnesiumsalz und/oder Magnesiumoxid und/oder Phosphat und/oder Phosphorsäure der Abscheidungsgrad der einzelnen Ionen je nach dem stöchiometrischen Verhältnis $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ eingestellt wird.

Nach den Regeln des Massenwirkungsgesetzes wird die Restkonzentration eines Reaktionspartners erniedrigt, wenn die Ausgangskonzentration des oder der anderen Reaktionspartner erhöht wird. Durch Überdosierung von Magnesium kann die Restkonzentration von NH_4^+ leicht auf z. B. 5 mg/l erniedrigt werden.

Da auch Phosphat eine wertvolle Dünge substanz darstellt, wird der Prozeß vorteilhafterweise so gesteuert, daß möglichst wenig Restphosphat im Abwasser verbleibt. Dazu wird Phosphat als Minimumfaktor eingestellt. Wenn Phosphat neben Magnesium zur Ausfällung des Salzes MAP zugegeben werden muß, so höchstens in den Mengen, die durch die Fällung wiedergewonnen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem

Produkt, das reich ist an den Düngerohrstoffen Phosphat, Ammonium und Magnesium.

Die Anwendung des Verfahrens ergibt sich nicht nur bei kommunalem Abwasser, sondern auch bei industriellen und speziellen Abwässern, die einen hohen Gehalt an Ammonium aufweisen, z. B. bei Deponiesickerwasser, Gülle, Jauche, Kokereiabwasser u. a.

Vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird kommunales und industrielles Abwasser erforderlichenfalls so weit biologisch vorgereinigt, daß der Gehalt an organischen Stoffen den zu beachtenden Auflagen gemäß reduziert ist, z. B. folgende Werte gelten:

BSB₅ (biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) unter 20 mg/l
CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) unter 120 mg/l.

Die biologische Reinigung darf dabei keinesfalls so weit getrieben werden, daß Nitrifizierung des Ammoniaks eintritt, wie es bei vielen bekannten Kläranlagen passiert und von Seiten der Behörden gefordert wird, d. h., daß Ammonium oxydativ in Nitrit oder Nitrat umgewandelt wird.

Entsprechend dem Gehalt an Ammonium und Phosphat des Abwassers wird Magnesiumsalz oder Magnesiumoxid/Magnesiumhydroxid, eventuell auch Phosphat und/oder Phosphorsäure zugegeben, bis das bestimmte stöchiometrische Verhältnis erreicht ist, z. B. $\text{Mg} : \text{N} : \text{P} = 1 : 1 : 1$. Vorteilhafterweise wird Mg in einem Überschuß zugegeben, der durchaus 50% betragen kann. Günstige stöchiometrische Verhältnisse $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ liegen in diesem Falle bei (1,1 bis 2) : (0,9 bis 1,1) : (0,9 bis 1,1). Der pH-Wert wird mittels Lauge auf einen Wert zwischen 8 und 10, vorzugsweise zwischen 8,5 und 9,5 eingestellt, falls er durch den Überschuß an $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nicht bereits in diesen Bereich liegt. Das Salz $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert sofort aus und setzt sich ab. Es wird vom Boden eines Absetzbeckens abgepumpt. Es entwässert an der Luft. Auch eine direkte Abtrennung des Salzes mittels Zentrifugen ohne vorhergehendes Sedimentieren ist möglich. Das überschüssige Phosphat kann in geeigneter Weise aus dem Abwasser abgetrennt werden, z. B. durch biologische Phosphateliminierung oder durch Phosphatfällung.

Nach einer anderen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird kommunales oder industrielles Abwasser, wenn es wesentliche Mengen an Feststoffen enthält, einer Vorklärung unterworfen, z. B. durch Sedimentation mit einer Stunde mittlerer Aufenthaltszeit oder durch eine hochbelastete aerob biologische Behandlung.

Entsprechend dem Gehalt an Ammonium und Phosphat wird weiteres Phosphat oder Phosphorsäure sowie Magnesium oder Magnesiumoxid zugegeben, bis das stöchiometrische Verhältnis $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ von etwa 1 : 1 : 1 erreicht ist. Günstige stöchiometrische Verhältnisse $\text{Mg} : \text{N} : \text{P}$ liegen in diesem Falle bei (1,2 bis 2) : 1 : (0,5 bis 0,8). Der Wert wird mittels Lauge auf etwa 8,5 bis 10 eingestellt. Dadurch kristallisiert das Salz $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sofort aus und setzt sich ab. Es wird durch Sedimentation abgetrennt und in geeigneter Weise entwässert. Anschließend kann das Abwasser dann biologisch gereinigt werden.

Zur optimalen Steuerung des Verfahrens ist die automatische Messung des pH-Wertes, der Gesamthärte des

Abwassers, des Ammoniumgehaltes im Zu- und Ablauf
und des Phosphatgehaltes der MgNH_4PO_4 -Fällung
zweckmäßig.

Nach diesen Messungen wird die Chemikalienzugabe
gesteuert. Methoden der Messung der genannten Para- s
meter und der Verfahrenssteuerung sind bekannt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65